

УДК 543.253

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Докт. хим. наук, проф. МАТВЕЙКО Н. П., канд. хим. наук, доц. БРАЙКОВА А. М.,
докт. техн. наук КАЛИНИЧЕНКО А. С.

*Белорусский государственный экономический университет,
Белорусский национальный технический университет*

Основными энергоносителями, которые широко используются человеком, являются природные или полученные искусственно углеводородные топлива. Применение любых видов топлива приводит к загрязнению атмосферы продуктами горения, в том числе серосодержащими веществами, основной из которых – оксид серы. Эти вещества обуславливают выпадение кислотных дождей, нарушающих плодородие почвы и угрожающих здоровью людей [1]. Присутствие серы в моторных топливах, кроме того, резко снижает их качество, что влечет за собой ускоренный износ основных деталей внутреннего сгорания, способствует нагарообразованию в цилиндрах двигателей.

Все виды жидкого топлива независимо от его природы и степени метаморфизма содержат серу, которая входит в состав органических и неорганических соединений. В бензине содержание серы колеблется от 0,05 до 0,15 мас. %. Причем основное содержание серы в бензине обусловлено присутствием сульфидов и меркаптанов. Согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 31077–2002 содержание серы во всех марках производимого бензина не должно превышать 0,05 мас. %.

Поэтому важной аналитической задачей, связанной с охраной окружающей среды и безопасностью жизнедеятельности человека, является контроль содержания серы в любом виде топлива.

Для определения серы в топливах в настоящее время на территории Республики Беларусь применяются шесть межгосударственных стандартов: ГОСТ 2059; ГОСТ 8606; ГОСТ 30404; ГОСТ 17323; ГОСТ 22985; ГОСТ 22986 [2–7]. Причем определение серы в жидких видах топлива проводится потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра [5]. Однако этот метод трудоемок и требует достаточно много времени.

Известен ряд других альтернативных методов определения серы, которые представлены на рис. 1. Видно, что после восстановительного разло-

жения топлива можно применить более широкий спектр инструментальных методов, чем после окислительного. При этом для определения серы в виде сульфидов применимы электрохимические методы, которые в отличие от других имеют низкий предел обнаружения серы, требуют недорогого оборудования, позволяют проводить экспресс-анализы в небольших лабораториях [8]. Особый интерес вызывает метод инверсионной вольтамперометрии, поскольку он позволяет определять микроконцентрации веществ (10^{-8} – 10^{-12} г/дм³). Помимо этого, названный метод является экспрессным, селективным и не требует применения дефицитных реактивов.

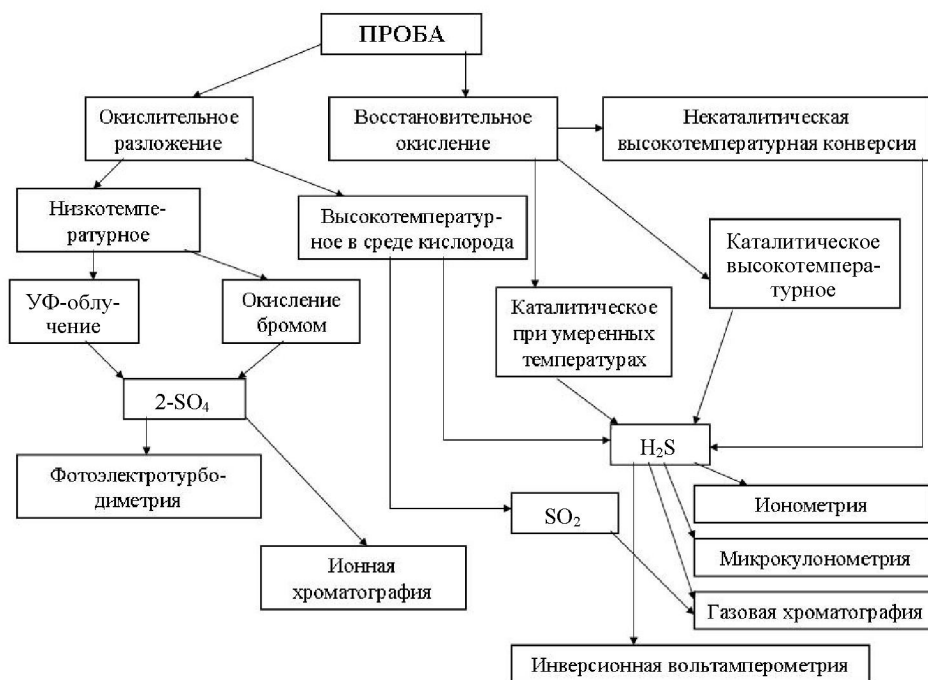


Рис. 1. Альтернативные методы определения серы

Метод инверсионной вольтамперометрии основан на предварительном концентрировании определяемого вещества на твердом индикаторном электроде, его электрохимическом растворении с одновременной регистрацией вольт-амперной кривой (зависимости силы тока от потенциала). Качественной характеристикой определяемого вещества является положение максимума тока (пика) (потенциал полуволны), а количественной – высота или площадь пика [9].

Цель настоящей работы – изучить возможность применения метода инверсионной вольтамперометрии для определения серы в жидком углеводородном топливе.

Исследования проводили на анализаторе вольтамперометрическом марки АВА-2. В качестве индикаторного электрода использовали пирографит, на поверхности которого электрохимическим способом формировали пленку серебра (С/Ag-электрод) или пленку меди (С/Cu-электрод). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный полуэлемент, вспомогательным – платиновая проволока.

Формирование пленки серебра на пирографитовой подложке осуществляли электрохимическим способом из 0,1М раствора AgNO_3 при потенциале -650 мВ в течение 250 с. Модифицирование индикаторного электрода медью проводили из 0,09М раствора CuSO_4 при потенциале -600 мВ в течение 150 с.

Для создания методики инверсионно-вольт-амперометрического определения серы необходимо выбрать материал индикаторного электрода, оптимизировать состав и концентрацию фоновых электролитов, потенциал накопления вещества на поверхности индикаторного электрода, длительность стадии накопления и скорость снятия вольт-амперной кривой (развертку потенциала).

С целью выбора состава фоновых электролитов нами исследованы растворы NaOH , KNO_3 и растворы KNO_3 , содержащие добавки NaOH . Значение pH таких водных растворов больше или близко 7. Использовать в качестве фоновых электролитов растворы с pH меньше 7 нецелесообразно, поскольку все сульфиды щелочных металлов разрушаются более сильными и устойчивыми кислотами, чем сероводородная кислота, с выделением газа H_2S .

На основании результатов исследований фоновых электролитов различного состава установлено, что на катодных вольт-амперных кривых, зарегистрированных в 0,1 моль/л NaOH , в области потенциалов от -310 до -700 мВ имеется максимум тока восстановления, обусловленный растворением гидроксида серебра, который образуется на стадии анодной поляризации C/Ag -электрода. Это же наблюдается при использовании в качестве фоновых электролитов водных растворов, содержащих 0,1 моль/л нитрата калия и даже незначительные количества NaOH . Появление на вольт-амперных кривых в исследованных фоновых электролитах максимума тока восстановления серебра не позволяет провести определение серы, предварительно концентрируя ее на индикаторном электроде в виде сульфида. Поэтому в дальнейших исследованиях фоновым электролитом служил водный раствор, содержащий только KNO_3 (значение pH близко 7).

На рис. 2 приведены катодные вольт-амперные кривые, зарегистрированные в 0,1 моль/л растворе нитрата калия. Видно, что на вольт-амперной кривой в нитратном фоновом электролите отсутствуют какие-либо максимумы тока. Это указывает на то, что в растворе KNO_3 на поверхности индикаторного электрода труднорастворимый гидроксид серебра не образуется и не накапливается. При добавлении в фоновый электролит сульфида натрия (3,2 мг/л) на катодной вольт-амперной кривой в области потенциалов от -90 до -160 мВ регистрируется максимум тока восстановления серебра, обусловленный концентрированием на поверхности C/Ag -электрода труднорастворимого сульфида серебра Ag_2S . Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования при инверсионно-вольт-амперометрическом определении серы нитратного фоновых электролита со значением pH, близким 7.

Комплексные исследования по инверсионно-вольт-амперометрическому определению серы с использованием модифицированного серебром пирографитового индикаторного электрода показали, что воспроизводимость результатов неудовлетворительная, а относительная погрешность анализа

составляет 50 % и более. Это преимущественно связано с тем, что при повторных анализах пленка серебра растворяется, поэтому свойства индикаторного электрода изменяются, а площадь его работающей поверхности постепенно уменьшается. В результате этого максимум тока восстановления серебра также постепенно снижается.

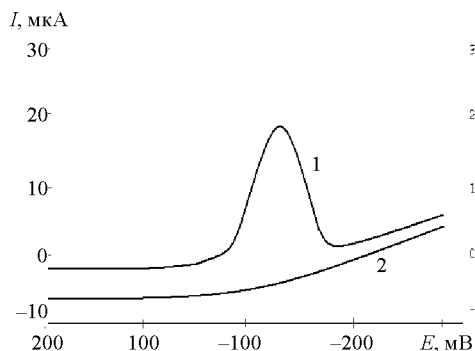


Рис. 2. Катодные вольт-амперные кривые C/Ag-электрода в растворах, содержащих: 1 – 0,1 моль/л KNO_3 ; 2 – 0,1 моль/л KNO_3 + 0,04 моль/л Na_2S

Поскольку сероводородная кислота образует труднорастворимый сульфид меди (произведение растворимости $\text{PP}_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-36}$), нами выполнены исследования по определению серы с применением медьсодержащего индикаторного электрода, на котором, как можно было бы предположить, концентрирование серы будет происходить в виде сульфида меди.

Выбор потенциала накопления при определении серы с использованием C/Cu индикаторного электрода осуществляли на основании анализа катодных вольт-амперных кривых, зарегистрированных при скорости развертки потенциала 200 мВ/с после накопления вещества при потенциалах 75, 100, 150, 200 мВ. Содержание сульфида натрия в растворе составляло 3,2 мг/л. Время накопления во всех опытах было одинаково – 60 с. Регенерацию электрода проводили при потенциале плюс 500 мВ в течение 20 с. Результаты представлены на рис. 3.

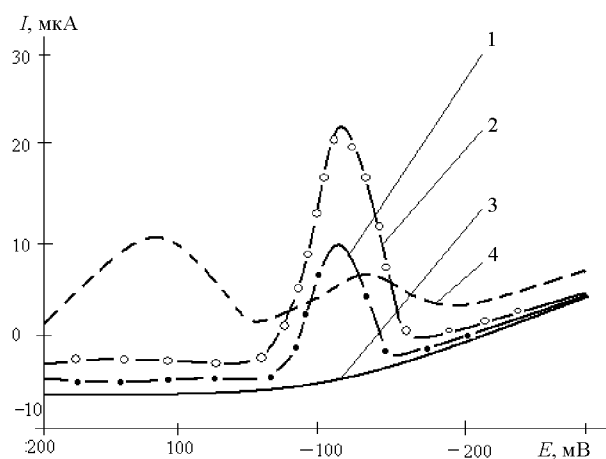


Рис. 3. Катодные вольт-амперные кривые C/Cu-электрода, полученные при потенциалах накопления сульфида меди: 1 – $E = 75$ мВ; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200 мВ

Видно, что при потенциале накопления 100 мВ катодная вольт-амперная кривая имеет один хорошо выраженный максимум (кривая 2). С увеличением потенциала накопления на вольтамперограмме появляется дополнительный максимум при одновременном уменьшении максимума тока восстановления сульфида меди (кривая 4). Уменьшение потенциала накопления ниже 100 мВ приводит к уменьшению величины предельного диффузионного тока (кривая 1), а при еще большем снижении потенциала накопления – к полному исчезновению максимума тока восстановления меди (кривая 3). В результате этого затрудняется идентификация серы, уменьшается чувствительность методики и количественное определение серы становится практически невозможным. Из этого следует, что оптимальным потенциалом накопления CuS является потенциал 100 мВ.

Важным параметром анализа методом инверсионной вольтамперометрии является время концентрирования определяемого вещества, которое зависит от его концентрации в растворе. Для нахождения оптимального времени концентрирования серы на индикаторном электроде нами были получены вольт-амперные кривые при различном времени накопления сульфида серы. Установлено, что с увеличением времени накопления максимум тока восстановления меди пропорционально возрастает. Поэтому для каждой концентрации время накопления сульфида серы выбирали таким, чтобы максимум тока восстановления меди был достаточным для количественного определения серы. Оптимальные значения времени накопления сульфида меди приведены в табл. 1.

С целью определения неизвестной концентрации сульфид-ионов в пробах анализируемых объектов топлива использовался метод градуировочного графика, для построения которого были приготовлены растворы, содержащие следующие концентрации серы: 8; 16; 32; 48; 64 мкг/л. Для всех растворов сняты вольтамперограммы при следующих режимах: время накопления $t_n = 150$ с, потенциал накопления $E_n = 100$ мВ. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Таблица 1

Оптимальное время накопления для различных концентраций серы в растворе

Концентрация серы в растворе, мкг/л	16	32	96	128	160
Оптимальное время накопления, с	350	300	200	100	50

Таблица 2

Зависимость величины максимума тока восстановления CuS от концентраций сульфид-ионов в растворе

Концентрация S^{2-} в пробе, мкг/л	8	16	32	48	64
Значения максимального тока восстановления, мкА	2,36	5,08	10,21	17,05	22,47

Анализ полученных результатов показывает, что в изученном интервале концентраций сульфида натрия наблюдается прямо пропорциональная зависимость значения тока восстановления меди от содержания серы в растворе. Это свидетельствует о возможности применения пирографитового индикаторного электрода, модифицированного медью, для определения серы инверсионно-вольт-амперометрическим методом.

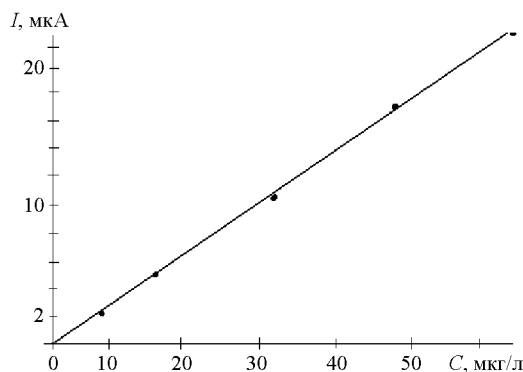


Рис. 4. Градуировочный график

Апробацию разработанной методики определения серы проводили на образцах бензина АИ-92. Подготовку проб бензина осуществляли экстракцией, для чего 50 см³ бензина помещали в делительную воронку объемом 100 см³. Затем в воронку постепенно добавляли две порции по 10 см³ фоновое электролита (водного раствора, содержащего 0,1 моль/л KNO₃). Раствор отстаивался 15 мин до полного разделения фаз бензина и водного раствора. После этого отделяли раствор нитрата калия с экстрагированной серой от бензина и проводили анализ при потенциале накопления 100 мВ и длительности стадии накопления $t_n = 150$ с. Было выполнено пять измерений. По среднему значению силы тока восстановления сульфида меди с помощью градуировочного графика определено содержание серы в бензине. Оно составило 25,52 мкг/дм³. Суммарная относительная погрешность определения не превышает 15 %.

ВЫВОДЫ

1. Для определения серы в жидких углеводородных топливах методом инверсионной вольтамперометрии следует применять пирографитовый индикаторный электрод, модифицированный медью.
2. Разработана методика определения серы методом инверсионной вольтамперометрии, включающая регенерацию электрода при 500 мВ (относительно хлоридсеребряного электрода) в течение 20 с, концентрирование серы при 100 мВ, регистрацию катодной вольт-амперной кривой с разверткой потенциала 200 мВ/с в интервале потенциалов от 100 до –400 мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русчев, Д. Д. Химия твердого топлива / Д. Д. Русчев. – Л.: Химия, 1976. – 253 с.
2. Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре: ГОСТ 2059–95. – Введ. 01.01.97. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 5 с.
3. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка: ГОСТ 8606–93. – Введ. 01.01.95. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 7 с.
4. Топливо твердое минеральное. Определение форм серы: ГОСТ 30404–2002. – Введ. 01.01.2004. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 6 с.
5. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием: ГОСТ 17323–71. – Введ. 01.01.73. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 4 с.